

بررسی آخرین پیشرفت‌ها در زمینه سنتز نانوذرات از محیط محلول

رضا فرجی‌یابی

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی

چکیده

به‌طور کلی در این مطالعه اصول و طریقه سنتز نانوذرات در محیط محلول به سه روش احیای شیمیایی، احیای فتوشیمیایی-تشنشی و روش شیمیایی ضدحلال، در سال‌های اخیر بررسی و مطالعه گردید. در ابتدا اهمیت سنتز نانوذرات به‌روش شیمیایی و ارجعیت این روش‌ها بر روش‌های فیزیکی بحث گردید؛ سپس روش احیای شیمیایی و نانوذرات سنتز شده به‌روش احیای شیمیایی در سال‌های اخیر مطالعه گردید. در ادامه سنتز نانوذرات به‌روش احیای فتوشیمیایی-تشنشی و مطالعات انجام شده توسط این روش در سال‌های اخیر بررسی و مرور گردید و در نهایت به مطالعه روش استفاده از ضدحلال جهت سنتز نانوذرات و همچنین نانوذرات سنتز شده به این روش پرداخته شد. نتایج، برتری روش ضدحلال نسبت به سایر روش‌ها را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: احیای شیمیایی، احیای فتوشیمیایی-تشنشی، سنتز نانوذرات، ضدحلال، محیط محلول

r.faraji@modares.ac.ir

۱- مقدمه

از آنجایی‌که سنتز شیمیایی نانوذرات در محیط محلول نسبت به سایر روش‌های فیزیکی آسان و مقرون به‌صرفه می‌باشد؛ بنابراین در پژوهش‌ها تا حد امکان از روش‌های شیمیایی استفاده می‌کنند. روش‌های شیمیایی سنتز نانوذرات بسیار متنوع و زیاد می‌باشند؛ این درحالی‌است که، همه روش‌های شیمیایی را می‌توان با تقریب خوبی به سه روش احیای شیمیایی، احیای فتوشیمیایی-تشنشی و روش شیمیایی ضدحلال تقسیم‌بندی کرد. مطالعه روی نانوذرات و سنتز آنها با هدف خاصی صورت می‌گیرد. در این قسمت اهمیت و کاربرد نانوذرات سنتز شده به روش‌های شیمیایی، بررسی می‌گردد.

وینیل کلراید خروجی از دودکش کارخانجات صنعتی در محیط رها می‌شود که برای سلامتی انسان و سایر موجودات مضر می‌باشد. اکسیداسیون یک روش مناسب برای حذف این آلاینده می‌باشد. پروسکایت اکسیدی با دوپت سایت A توسط فلزاتی نظیر Sr ، Mg و Ce ایزاری مناسب از لحاظ پایداری حرارتی و ... می‌باشد [۱]. مقدار اضافی فلورید در آب آشامیدنی می‌تواند موجب خرابی دندان، ترد و شکننده بودن استخوان و حتی خسارات عصبی شود. اکسید $Fe-Ti$ به‌عنوان نانوجاذب اکسید فلزی از لحاظ ظرفیت جذب بالا و قیمت پایین گزینه مناسبی برای حذف فلورید اضافی می‌باشد [۲]. خاک رس آنیونی که به‌نام (LDHS) شناخته می‌شود؛ برای حذف کرومیوم (VI) از آب‌های آلوده ناشی از صنایع استفاده می‌شود. این فلز برای آبزیان خطرناک بوده و به‌دلیل سرطان‌زا بودن، برای سلامتی انسان نیز مضر می‌باشد. [۳]. جامدهای الکترولیتی دارای یون‌های هدایتی بسیار در دمای محیط می‌باشند بنابراین پتانسیل کاربردهای تکنولوژیکی در انواع ابزارهای الکتروشیمیایی حالت جامد مانند باتری‌ها، سوپرکازن‌ها، سنسورهای الکتروشیمیایی و سلول‌های خورشیدی را دارند. اکسیدهای نوع پروسکایت با فرمول کلی ABO_3 به‌عنوان مواد

مناسب برای این کاربردها استفاده می‌شوند [۴]. Re پس از w بیشترین نقطه ذوب را بین فلزات دارد (۳۱۸۵ درجه سلسیوس). این فلز در ساخت اجزای موتور جت، بهبود زندگی ماشینی، پزشکی، پیشرفت در زمینه کاتالیست در صنایع پتروشیمی کاربرد دارد. کاتالیست Re در برابر آلودگی سولفور و Co مقاوم می‌باشد [۵]. مواد اکسیدی نوع پروسکایت دارای خواص فیزیکی و شیمیایی هوشمند می‌باشند که خواص مغناطیسی، ترموالکتریکی، کاتالیزوری و توانایی انتقال اکسیژن را پوشش می‌دهند. Congo-Red ماده‌ای مضر- برای سلامتی انسان می‌باشد که توسط فتوکاتالیست‌های نوع پروسکایت می‌توان آن را حذف کرد [۶]. سنتز نانوذرات اکسید مولیبدنیم به‌عنوان کاتالیست که دارای کاربردهای متنوعی می‌باشد؛ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷]. تولید و سنتز نانوذرات طلا یکی از گسترده‌ترین تحقیقات در زمینه نانوفناوری می‌باشد. با ظهور خواص جدید این نانوذرات در مقیاس نانو، کاربردهای بسیاری به‌ویژه در زمینه بیو-پزشکی و سایر کاربردهای بیوتکنولوژی؛ نظیر دارو رسانی، درمان فوتوترمال، تشخیص و بیوسنسورها پیدا کرده‌اند [۸]. اخیراً سنتز نانوذرات نقره به‌دلیل داشتن خواص ویژه، کاربردهای بسیاری در کاتالیست، فعالیت ضد میکروبی، افزایش سطح اسپکتروسکوپی رامان (SERS)، سنسورها، خواص نوری و الکترونیک پیدا کرده‌اند [۹]. در سال‌های اخیر نانوذرات کروی پلی‌ایمید (PI) به‌خاطر پتانسیل آنها برای تولید موادی نظیر نانوراکتورها، نانوفیلترها و ماده انتقال دارو بسیار مورد توجه پژوهشگران واقع شده‌اند [۱۰].

با توجه به موارد اشاره شده، سنتز نانوذرات بسیار حائز اهمیت می‌باشد. که هرکدام می‌توانند در صنایع مختلف به‌کار گرفته شوند. بنابراین در ادامه سنتز شیمیایی دقیق نانوذرات که در



بدست آوردن نسبت مولی PVP:Re بین ۱۰:۴۰ تنظیم شد. سپس هر دو محلول تهیه شده، مخلوط و تا دمای واکنش گرم یا سرد شدند که بین ۸۰-۱۰۰ درجه سلسیوس متغیر می‌باشد. در برخی موارد برای جلوگیری از ایجاد شرایط اکسیداسیون، یک جریان بسیار خالص از H_2 یا N_2 را جهت حذف O_2 حل شده در آب، وارد محلول می‌کنند. در نهایت ۵ میلی‌لیتر محلول آبی $NaBH_4$ جهت آماده‌سازی هیدروسل Re (سوسپانسیون کلئیدی Re در آب) بصورت قطره قطره و تحت همزدن شدید محلول، به آن اضافه شد که در آن PVP نقش پایدارکننده دارد. نسبت مولی $NaBH_4$ به Re در محدوده ۵۰-۱۰۰ نگه داشته شد. جهت احیای کامل، هیدروسل Re حاصل شده پس از افزایش عامل‌کاهنده به مدت ۲ ساعت همزده شد. در نهایت نانوذرات برای سه دفعه توسط سوسپانسیون دوباره در ۲۵ میلی‌لیتر متانول، خالص شده سپس به مدت ۱ ساعت با سرعت ۷۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند که در نتیجه آن نانوذرات رنیوم حاصل شدند [۵].

۲-۱-۴- سنتز سبز نانو ذرات آهن (GNIP)

پس از استخراج عصاره گیاه نعناع، مقداری نیترات آهن لازم در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر تا رسیدن به غلظت نهایی ۱۰ میلی‌مولار اضافه شد. ۵ میلی‌لیتر از عصاره برگ، قطره قطره به داخل محلول $Fe(NO_3)_3$ تحت شرایط لرزش مغناطیسی اضافه شد. سپس محصول به‌دست‌آمده به مدت ۷۲ ساعت در شیکر (shaker) چرخش مداری تحت شرایط عملیاتی سرعت برابر ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۳۰ درجه سلسیوس در یک محیط تاریک قرار داده شد. احیای یون‌های آهن با هر ۲۴ ساعت نمونه‌برداری (۳ میلی‌لیتر) از محلول و اندازه‌گیری با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی-فرابنفش مشاهده شد. نتایج XRD، TEM، EDAX و ... نشان می‌دهد عصاره گیاه نعناع، Gnip پلی دیسپرس شده با اندازه ۲۰ الی ۴۵ نانومتر تولید کرد. نانو ذرات کلئیدی آهن به‌طور کامل متفرق یا پراکنده شدند و به شکل آزاد و به‌دور از حالت آگلومره یافت شدند [۱۱].

۲-۱-۵- سنتز نانوپودر کاربید کروم (Cr_3C_2)

به منظور انجام آزمایش؛ Cr_2O_3 ، منیزیم و استون (C_3H_6O) در یک اتوکلا با ظرفیت ۵۰ میلی‌لیتر قرار داده شدند. پس از مهر و موم مناسب، اتوکلا در یک کوره الکتریکی در دمای اتاق قرار داده شد. سپس درجه حرارت به آرامی تا ۷۰۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد و برای فواصل زمانی مختلف در این دما نگه داشته شد. مواد تشکیل دهنده اولیه، وزن آنها و پارامترهای واکنش نمونه‌ها در جدول ۱ داده شده است.

سال‌های اخیر و با استفاده از فناوری مدرن سنتز شده‌اند، بررسی می‌گردد.

۲- روش تجربی

۲-۱- سنتز نانوذرات به روش احیای شیمیایی

در این قسمت به مرور کارهایی پرداخته می‌شود که از احیای شیمیایی برای سنتز نانوذرات استفاده کردند. در روش احیای شیمیایی، نانوذرات از طریق احیا به‌وسیله یک احیاگر در محیط محلول، سنتز می‌شوند. احیای شیمیایی در فاز مایع شامل بستر آبی و غیر آبی می‌باشد. آلومینوهایدریدها، بروهایدریدها، هیپوفسفیته‌ها، فرمالدهید و نمک‌های اکسالیک و تارتاریک اسید و تعداد زیادی عوامل دیگر به‌عنوان کاهش دهنده عمل می‌کنند. کاربرد گسترده این روش از سادگی و در دسترس بودن آن ناشی می‌شود.

۲-۱-۱- سنتز کاتالیست $LaMnO_3$

در یک محلول آبی شامل نیترات فلز به‌عنوان پیش‌ماده؛ $NaOH/Na_2CO_3$ با نسبت استوکیومتری (۲/۱) مول بر لیتر، قطره قطره به محلول آبی تحت همزن مغناطیسی اضافه شد تا مقدار pH به ۱۰ رسید. پس از مدتی سوسپانسیون حاصل شده به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس فیلتر شده و به‌طور کامل با آب یون زدایی‌شده شسته شد. رسوب به‌دست آمده به مدت یک شب خشک گردید و به مدت ۲ ساعت در یک کوره تحت دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد تا ساختار پروسکایت حاصل شد [۱].

۲-۱-۲- سنتز نانولایه LDHS

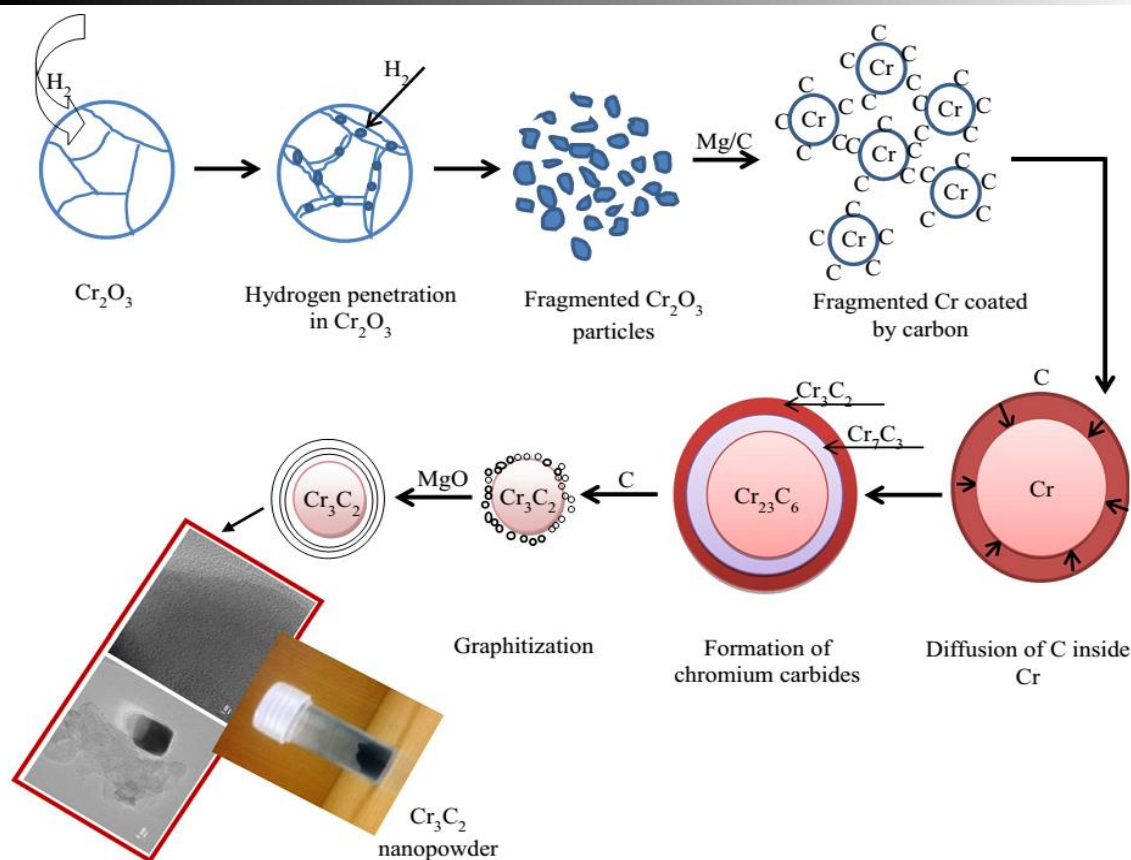
۲۰۰ میلی‌لیتر محلول از مخلوط نیترات کبالت و نیترات بیسموت با نسبت ۳ به ۱ ($Co/Bi=3$) با غلظت ۰/۲۴ مولار آماده شد. سپس محلول فلزی، همزده شده و در داخل ظرفی حاوی اوره با غلظت ۰/۸ مولار حل گردید. محلول همزده شد و سپس تا ۹۰ درجه سلسیوس گرم شد تا اینکه رسوب سفید رنگ ظاهر شد. پس از سرد کردن محصول، دوغاب حاصل شده فیلتر شد. سپس با آب مقطر شسته شد و در ۷۰ درجه سلسیوس خشک گردید. پودرهای خشکیده، برای مدت ۴ ساعت در یک کوره و تحت دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد [۳].

۲-۱-۳- سنتز کلئیدی نانو ذرات رنیوم (Re) در محیط آبی

۵ میلی‌لیتر از یک محلول K_2ReCl_6 یا $(NH_4)_4ReO_4$ با غلظت ۰/۰۲ مولار در آب تهیه شد. به‌علاوه مقادیر مختلفی از PVP در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. مقادیر PVP حل شده، به‌منظور

جدول ۱: واکنشگرها و وزن آنها به همراه شرایط واکنش برای نمونه‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس [۱۲]

زمان واکنش (ساعت)	Acetone (ml)	Mg (g)	Cr_2O_3 (g)	نمونه ها
۵	۲۵	۳	۱/۵	A-1
۱۰	۲۵	۳	۱/۵	A-2
۱۵	۲۵	۳	۱/۵	A-3
۱۵	۳۶	۳	۱/۵	A-4



شکل ۱: شماتیک ظاهری مکانیسم تشکیل نانوپودر کاربید کروم [۱۲]

در دمای محیط و بدون هیچگونه افزودنی می‌تواند باعث پخش و دیسپرس خوب نانوذرات در محلول گردد.

۲-۲-۱- سنتز نانوذرات کوچک نقره تحت تابش نور به وسیله قارچ پنسیلیوم اگزالیکوم

پس از تهیه محلول صاف‌شده سلولی و بیومس از قارچ پنسیلیوم اگزالیکوم؛ برای سنتز نانوذرات نقره، ۱۰۰ میکرولیتر از محلول نقره نیترات (AgNO_3) ۰/۱ مولار، قطره قطره به ۱۰ میلی‌لیتر محلول صاف‌شده تحت اختلاط، اضافه شد. مخلوط واکنش در یک لوله استوانه‌ای از جنس کوارتز، در معرض تابش نور تولید شده به وسیله لامپ زنون ۵۰۰ وات (جهت شبیه‌سازی نور خورشید)، در داخل یک دستگاه واکنش فتوشیمیایی مجهز به سیستم گردش آب خنک‌کننده (برای حفظ دمای واکنش در ۲۵ درجه سلسیوس)، قرار داده شد. زمان واکنش برای سنتز نانوذرات نقره ۳۰ دقیقه بود. همان مخلوط واکنش به‌عنوان نمونه شاهد در برابر نور استفاده شد. همچنین، گروه‌های شاهد شامل فقط محلول صاف شده یا محلول نقره نیترات به‌تنهایی، با غلظت ۱ میلی‌مول بر لیتر، در حضور و غیاب نور آزمایش شد؛ در نهایت نانوذرات نقره مشاهده گردید [۱۳].

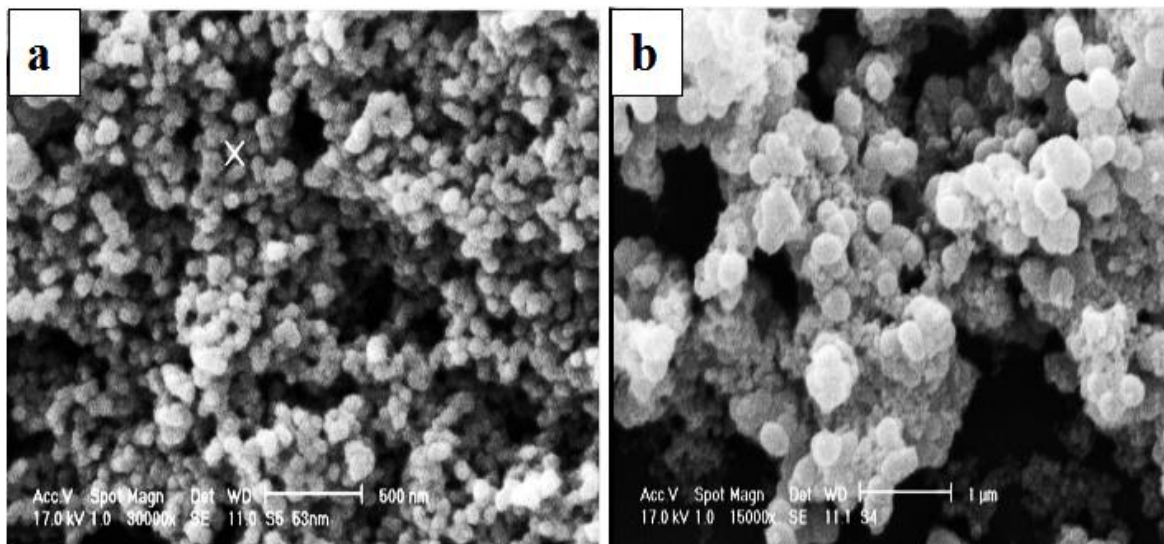
۲-۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید مولیبدنوم به کمک مایکروویو
برای سنتز نانوذرات اکسید مولیبدنوم و بررسی تأثیر شرایط سنتز، دو نمونه از هم جدا (در اینجا با S1 و S2 نام‌گذاری می‌شود) به طور هم‌زمان با انحلال مقدار محاسبه شده‌ای از $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

پس از اتمام واکنش، اجازه داده شد کوره تا دمای محیط سرد شود. به‌منظور حذف محصولات زائد و دیگر فازهای محلول، پودر جامد به‌دست آمده، با هیدروکلراید رقیق ۵۰٪ شستشو داده شد. در نهایت با آب مقطر شسته شد. سپس جهت حذف آب جذب شده در پودر، از فیلتر عبور داده شده و شسته شد. پودر فیلتر شده به مدت ۲۴ ساعت در ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک گردید. به منظور رسیدن به Cr_3C_2 خالص، محصول در یک محلول بازی با محلول سود ۰/۵ مولار به مدت ۱ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. شکل ۱ شماتیک سنتز نانو پودر کاربید کروم را نشان می‌دهد.

۲-۲-۲- سنتز نانوذرات به روش احیای فتوشیمیایی-تثعشی

در احیای فتوشیمیایی-تثعشی نانوذرات به‌وسیله تابش پرتوهای متفاوت نظیر اشعه گاما، نور خورشید، فرابنفش و ... به گونه محلول تشکیل می‌گردند. در این نوع روش سنتز، سیستم شیمیایی ممکن است به‌وسیله مقدار زیادی تابش انرژی‌دار شود که منجر به تولید کاهنده‌های بسیار فعال قوی، همانند الکترون‌ها، رادیکال‌ها و گونه‌های برانگیخته می‌شود. روش‌های فتوشیمیایی و تابشی شیمیایی نسبت به روش‌های کاهش شیمیایی دارای مزیت‌هایی هستند. به‌دلیل نبود ناخالصی‌های بوجود آمده (برخلاف وقتی که کاهنده‌های شیمیایی استفاده شوند)، این روش‌ها تولید نانوذرات دارای خلوص بالا در دمای پایین می‌شوند. تابش پرتو گاما در حضور اکسیژن محلول،

گرفته شد. در گام بعد، محصولات به دست آمده، به مدت ۲ ساعت در کوره و در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود؛ نمونه سنتز شده تحت تابش مایکروویو (S1) در مقایسه با نمونه به دست آمده از حرارت معمولی (S2)، بسیار همگن بوده و دارای توزیع سایز باریک می باشد. همچنین مشاهده شد متوسط اندازه ذرات S1 (حدود ۵۳ نانومتر) بسیار شارپ تر از S2 (حدود ۳۰۰ نانومتر) می باشد [V].



شکل ۲: عکس SEM از نمونه (a) S1 سنتز شده تحت تابش مایکروویو (b) S2 سنتز شده تحت حرارت معمولی [V]

۱۲ نانومتری نانوذرات طلا متناسب است. نمونه های تغلیظ شده با افزایش غلظت طلا و سیترات، آماده شدند. که مقدار آب و نسبت سیترات به طلا، ثابت نگه داشته شده بود. این محلول های آماده شده (حاوی اکسیژن حل شده) با استفاده از منبع ^{60}Co تحت تابش گاما قرار داده شدند. در قسمت دوم آزمایش، قبل از پرتوافکنی گاما، گاز نیتروژن به داخل محلول اولیه دمیده شد. نرخ دوز تابش پرتو گاما تقریباً ۸ کیلوگری بر ساعت ($\text{KGy} \cdot \text{h}^{-1}$) بود و دوزهای حقیقی ۱، ۱۰ و ۳۰ KGy بودند. Gy انرژی جذب شده به ازای واحد جرم ماده است و معادل ۱ ژول بر گرم است. دمای اندازه گیری شده محلول اولیه تحت تابش، از ۲۰ درجه سلسیوس تجاوز نکرد. pH محلول اولیه در محدوده اسیدی (بین ۵/۳ الی ۵/۷) بود. نمونه شاهد نانوذرات طلا به روش کلاسیکی سیترات در ۱۰۰ درجه سلسیوس و با استفاده از همان محلول اولیه سنتز شد که در پرتوافکنی گاما استفاده شد [۱۵].

۳-۲-۳ سنتز نانو ذرات به روش شیمیایی ضدحلال

در این فصل به مرور کارهایی پرداخته می شود که از روش ضدحلال برای سنتز نانوذرات استفاده شده است. روش ضد حلال یک روش بسیار کارآمد و ارزان برای سنتز نانوذرات در محیط محلول می باشد. در این روش ماده ای که حلالیت حل شونده را کاهش داده و محیط را فوق اشباع می سازد به عنوان ضدحلال استفاده می شود. با اعمال ضدحلال به محلول، محیط فوق اشباع می شود در نتیجه جوانه ها تشکیل شده و شروع به رشد می کنند به این عمل کریستالیزاسیون می گویند. به طور کلی، روش ضدحلال منطقیان و همکارانشان [۹، ۱۶] نسبت به سایر روش ها دو مزیت

در ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول (EG) تحت اختلاط و افزایش تدریجی چندین قطره محلول پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و هیدروکسید هیدرازینیوم، تهیه شد. سپس، S1 در ۱۰۰ درجه سلسیوس برای حدود ۵۰ ثانیه تحت تابش قرار گرفت در حالی که S2 برای حدود یک ساعت در ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت حرارت معمولی قرار گرفت. در این روش تشکیل محلول کلویدی مایل به قهوه ای در هر دو نمونه به عنوان نقطه پایان واکنش در نظر

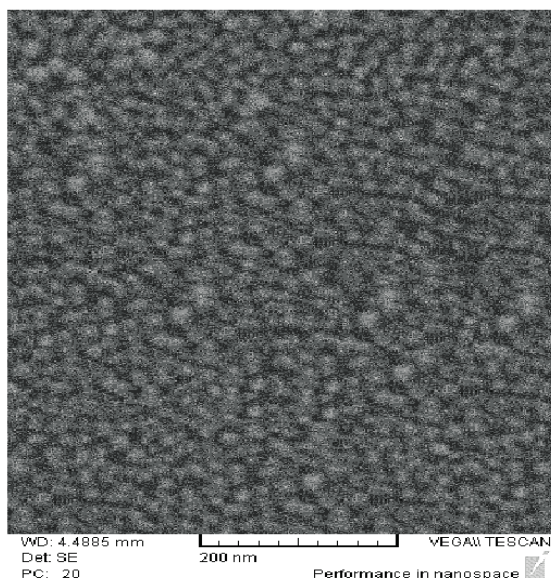
۳-۲-۲ سنتز سبز نانوذرات نقره تحت تابش نور خورشید با استفاده از پلی ساکارید صمغ هلو

۴/۰ گرم از پودر پلی ساکارید صمغ هلو (PG) به یک بشر- شیشه ای حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. جهت انحلال کامل پودر، آب مقطر در ۶۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. پس از سرد شدن، ۲/۰ مول Ag^+ به محلول اضافه و هم زده شد. سپس در دمای محیط به مدت ۸۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید قرار گرفت. اثر مقدار PG بر روی سنتز نانوذرات نقره، توسط تغییر مقادیر از ۴ تا ۰/۵ گرم تعیین شد. به منظور بررسی اثر شرایط نوری متفاوت، واکنش تحت فیلترهای مختلف نوری و همچنین شدت های مختلف نور تکرار شد. برای مطالعه زمان تابش روی سنتز نانوذرات نقره، مخلوط واکنش ۵-۷۵ دقیقه تحت تابش قرار گرفت. آزمایش های کنترلی (کنترل (آ): ۴/۰ گرم پودر PG، ۲ مول Ag^+ و بدون تابش خورشیدی تحت اختلاط به مدت ۳ ساعت، کنترل (ب): ۲/۰ مول Ag^+ ، تابش خورشیدی تحت اختلاط به مدت ۳ ساعت و بدون پودر PG) نیز تحت شرایط مشابه انجام شد. در نتیجه، نانوذرات نقره با شبکه کریستالی FCC و با سایز متوسط $23/87 \pm 7$ نانومتر حاصل شدند [۱۴].

۳-۲-۴ سنتز نانوذرات طلا به روش سیترات-رادیولیتیکال

۲۰/۵ میکرولیتر از ۴ درصد وزنی $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ به ۱۰ میلی لیتر آب در یک ظرف کوچک تحت اختلاط با همزن مغناطیسی، اضافه شد؛ سپس ۲۰۰ میکرولیتر از محلول سیترات ۱٪، به داخل ظرف اضافه شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه دیگر هم زده شد. نسبت مولی طلا به سیترات ۱ به ۳/۲ بود، که با سایز تقریباً

مورد استفاده قرار گرفت؛ در حالی که آب مقطر با سیستم‌های قابل اختلاط با آب استفاده گردید. یک مقدار مناسب دارو در یک حجم مشخص از حلال در دمای 40 ± 0.5 درجه سلسیوس حل گردید. کریستالیزاسیون در محلول گرم شروع شد؛ ضمن افزایش ضدحلال در نسبت ۲:۱ (Antisolvent:ITZ)، محلول تحت اختلاط پیوسته نگه‌داشته شد. پس از شروع کریستالیزاسیون، مایع تحت اختلاط، تا 10 ± 0.5 درجه سلسیوس سرد شد. سپس کریستال‌ها تحت خلا فیلتر شده و برای سه بار با آب مقطر شسته شد. در ادامه، کریستال‌ها برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید و سپس در یک دسیکاتور نگه‌داشته شدند. سطح نانوذرات ایجاد شده با PEG 200، $524/90$ مترمربع بر گرم به‌دست آمد [۱۸].



شکل ۳: عکس SEM از نانوذرات پتاسیم کلراید [۱۷]

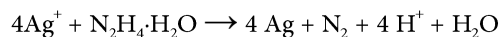
۴-۳-۲- سنتز نانوذرات زین و گلیادین

۱۰۰ گرم گلوتن، ($5/52\%$ رطوبت و $7/8/9\%$ پروتئین (ماده خشک)) در یک لیتر اتانول 70% (V/V)، توسط هم‌زدن به مدت ۲ ساعت و به‌دنبال آن سانتریفوژ در 9900 گرم به مدت ۱۲ دقیقه استخراج شد. مایع رویی جمع‌آوری و پس از نگهداری به‌مدت یک شب در 4 درجه سلسیوس، به‌منظور حذف هر گونه مواد رسوبی، برای بار دوم سانتریفوژ (9900 گرم به مدت ۱۲ دقیقه) شد. بر اساس استخراج قبلی، در نهایت، عصاره گلیادین حاوی حدود $3/0\%$ (w/v) مواد پروتئین ($8/5\%$ (w/w)) پروتئین بر اساس ماده خشک) استخراج شد. برای زین نیز همان روش پس از حل شدن 30 گرم زین در 85% (V/V) اتانول ($1/00$ لیتر) به‌کار گرفته شد. محلول پروتئین فیلتر شد و در دمای اتاق و با نسبت ۵ : ۱ به داخل ضدحلال تحت هم‌زدن مداوم (440 دور در دقیقه)، اضافه شد. پیش از حذف حلال، غلظت نهایی اتانول در سوسپانسیون ذرات $11/7$ و $14/2$ درصد به‌ترتیب برای سیستم‌های گلیادین و زین بود. پس از اضافه کردن، سیستم سوسپانسیون ذرات، به‌مدت ۲ دقیقه هم‌زده شد. اتانول با استفاده از یک vacufuge یا یک اواپراتور دورانی تحت دمای 30 درجه سلسیوس،

عمده دارد؛ نخست اینکه فرآیند می‌تواند در دمای محیط انجام شود؛ دوم اینکه قابل کنترل بودن افزایش ضدحلال به محلول فرصت مطالعه سنتتیک هسته‌زایی و جوانه‌زنی را به‌صورت موثر محقق می‌سازد. این درحالی است که در سنتز نانوذرات به طریق سایر روش‌ها امکان مطالعه سنتتیک جوانه زنی و هسته‌زایی تقریباً وجود ندارد [۱۶]. بنابراین در مقایسه با سایر روش‌ها روش مناسب‌تری جهت سنتز نانوذرات می‌باشند.

۲-۳-۲- سنتز نانوذرات نقره به روش ضدحلال

این آزمایش در یک ظرف شیشه‌ای 250 میلی‌لیتری ژاکت‌دار که توسط میله مغناطیسی با سرعت 500 دور در دقیقه هم‌زده می‌شد، انجام گرفت. یک ترموستات و سیستم آب‌گردشی، به‌منظور ثابت نگه‌داشتن دما، در بیرون ژاکت استفاده شد. یک محلول 100 میلی‌لیتری از نیترات نقره با غلظت معینی (5×10^{-4} الی 5×10^{-3} مول بر لیتر) تهیه شده و 5 میلی‌لیتر سدیم سیترات $0.34/0$ مولار (1 درصد وزنی)، به‌منظور پایدارسازی نانوذرات، داخل آن اضافه شد. پس از پایا شدن دمای محلول، 5 میلی‌لیتر از هیدرات هیدرازین $0.2/0$ مولار، به‌منظور کاهش یون‌های نقره در واکنش طرح ۱، داخل کریستالیزور اضافه شد. مطابق این معادله نسبت مولی نیترات نقره به هیدرازین همیشه در نسبت کمتر از $4:1$ برای مطالعه سنتتیک، تنظیم می‌شود. پس از چند دقیقه نانوذرات نقره سنتز شده و ظاهر شدند و رنگ محلول زرد شد [۹].



طرح ۱: واکنش احیای یون‌های نقره [۹]

۲-۳-۲- سنتز نانوذرات پتاسیم کلراید به روش ضدحلال

یک محلول آبی از PVP با غلظت $0.8/8$ میلی‌مولار تهیه شد و 10 میلی‌لیتر از این محلول در داخل یک ظرف اضافه شد. سپس وزن مخصوص پتاسیم کلراید به ظرف اضافه شد. محلول به‌مدت 10 دقیقه با سرعت 500 دور در دقیقه هم‌زده شد. سپس 1 قطره از استون به‌عنوان ضدحلال داخل محلول اضافه شده و کرنومتر زده شد. محلول به‌مدت 5 دقیقه هم‌زده شد. در صورت عدم مشاهده هرگونه تغییر و کدورت در محلول، کرنومتر متوقف می‌شود؛ سپس یک قطره دیگر از استون اضافه شده و دوباره کرنومتر زده می‌شود. این روند به‌قدری تکرار می‌شود تا کدورت در محلول ظاهر شود در این حالت نانوذرات تشکیل می‌گردد. به‌محض مشاهده کدورت، کرنومتر متوقف‌شده و مدت زمان سپری‌شده از لحظه افزودن آخرین قطره اندازه‌گیری‌شده و به‌عنوان زمان القا گزارش می‌شود. طی آزمایش دمای محلول در 25 درجه سلسیوس ثابت نگه‌داشته می‌شود.

شکل ۳ میکروگراف الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات را نشان می‌دهد. متوسط اندازه ذرات $19/5$ نانومتر، با توزیع باریک معقولانه اندازه ذرات، تعیین شد [۱۷].

۳-۳-۲- کریستالیزاسیون و سنتز نانوذرات ایتراکونازول با افزودن ضدحلال

برای این روش، دو ضد حلال انتخاب شد. جهت تولید کریستال، هگزان به‌عنوان ضدحلال برای سیستم‌های امتزاج‌ناپذیر با آب

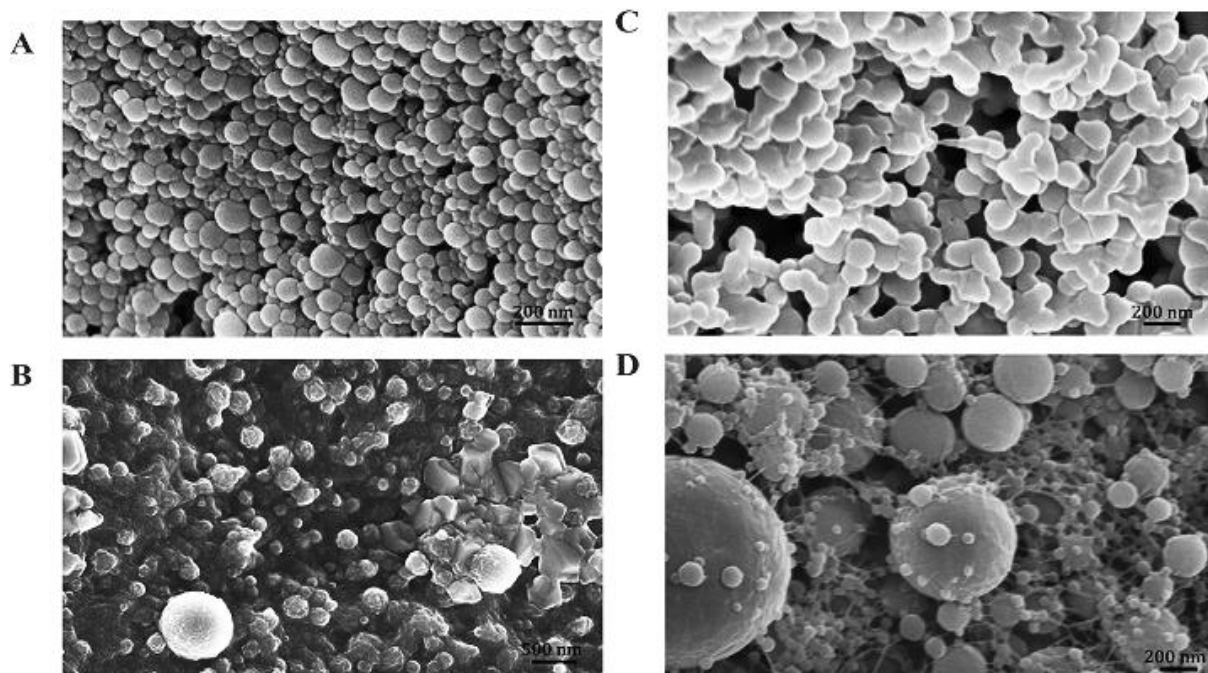
SEM از نانوذرات را در شرایط مختلف نشان می‌دهد.

۳- نتیجه‌گیری

با بررسی روش‌های ارائه شده جهت سنتز نانوذرات، می‌توان نتیجه گرفت که هر سه روش احیای شیمیایی، احیای فتوشیمیایی-تشنشعی و ضدحلال می‌توانند به‌عنوان روش‌های مناسبی جهت سنتز نانوذرات در محیط محلول استفاده شوند. هر کدام از روش‌ها مزایا و معایبی دارند اما روش ضدحلال از نظر دقت، سرعت، ارزان بودن و گسترده بودن، روش مناسب‌تری نسبت به سایر روش‌ها می‌باشد. در روش ضدحلال که منطقیان و همکارانشان انجام دادند ضمن سنتز نانوذرات، فرآیند هسته‌زایی و زمان القا بررسی شده است. در کار ایشان کنترل نانوذرات از نظر رشد و پایداری نسبت به سایر روش‌ها آسان‌تر می‌باشد. بنابراین پیشنهاد می‌شود جهت سنتز نانوذرات در محیط محلول، از روش ضدحلال منطقیان و همکارانشان استفاده شود. از این روش می‌توان جهت سنتز بسیاری از نانوذرات نظیر پلیمرها که وزن مولکولی مشخصی دارند، به سهولت استفاده کرد.

از مخلوط حذف شد. برای تولید ذرات دارای لایه پوششی، کارژینات سدیم و پکتین با غلظت‌های مختلف در فاز ضدحلال حل شدند. pH فاز ضدحلال شامل پکتین روی ۴/۵ تنظیم شده بود، درحالی که pH محلول کارژینات سدیم در ۶/۵ تنظیم شد. برای نانوذرات بارگذاری شده با رسوراترول، غلظت‌های مختلف از GSE به فاز حلال (به عنوان مثال محلول پروتئین اولیه)، اضافه شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شده و قبل از استفاده، به‌وسیله کاغذ واتمن، فیلتر شدند. برای سیستم نانوذرات بهینه‌شده، پس از حذف اتانول، غلظت مواد جامد (از جمله رسوراترول) در سوسپانسیون ذرات، به‌ترتیب ۱/۶٪ (w / v) برای ذرات زین و ۰/۶۹٪ (w / v) برای ذرات گلیادین پوشش داده شده با ۱/۰٪ کارژینات سدیم و ۰/۱٪ پکتین، بود.

با وجود شرایط ساخت مشابه، متوسط قطر ذرات گلیادین ۲۶۰ نانومتر به‌دست آمد درحالی‌که قطر متوسط ذرات زین ۱۲۰ نانومتر حاصل شد. در واقع قطر ذرات سنتز شده در این مطالعه در محدوده ۹۰۰-۱۲۰ نانومتر به‌دست آمدند [۱۹]. شکل ۴ عکس



شکل ۴: عکس SEM از زین بدون پوشش (A)؛ زین پوشش داده شده با کارژینات سدیم (B)؛ گلیادین بدون پوشش (C)؛ و نانوذرات گلیادین پوشش داده شده با پکتین (D) [۱۹]

۴- منابع

- drinking water," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 552-559, 2014.
- [3] A. Jaiswal, R. Mani, S. Banerjee, R. K. Gautam, and M. C. Chattopadhyaya, "Synthesis of novel nano-layered double hydroxide by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium(VI) from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 202, pp. 52-61, 2015.
- [1] C. Zhang, W. Hua, C. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, et al., "The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of LaMnO₃ catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 134-135, pp. 310-315, 2013.
- [2] C. Zhang, L. Chen, T. J. Wang, C. L. Su, and Y. Jin, "Synthesis and properties of a magnetic core-shell composite nano-adsorbent for fluoride removal from

- [4] M. Bradha, S. Hussain, S. Chakravarty, G. Amarendra, and A. Ashok, "Synthesis, structure and total conductivity of A-site doped $\text{LaTiO}_3\text{-}\delta$ perovskites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 626, pp. 245-251, 2015.
- [5] J. Bedia, L. Calvo, J. Lemus, A. Quintanilla, J. A. Casas, A. F. Mohedano, et al., "Colloidal and microemulsion synthesis of rhenium nanoparticles in aqueous medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 469, pp. 202-210, 2015.
- [6] M. Bradha, T. Vijayaraghavan, S. P. Suriyaraj, R. Selvakumar, and A. M. Ashok, "Synthesis of photocatalytic $\text{La}(1-x)\text{AxTiO}_{3.5-\delta}$ (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution," *Journal of Rare Earths*, vol. 33, pp. 160-167, 2015.
- [7] F. Tari, M. Manteghian, and B. Bozorgi, "Microwave-assisted synthesis of molybdenum oxide nanoparticles," *Journal of Particle Science & Technology*, vol. 1, pp. 121-127, 2015.
- [8] W. Pasanphan, T. Rattanawongwiboon, S. Choofong, O. Güven, and K. K. Katti, "Irradiated chitosan nanoparticle as a water-based antioxidant and reducing agent for a green synthesis of gold nanoplatfoms," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 106, pp. 360-370, 2015.
- [9] S. Ghader, M. Manteghian, M. Kokabi, and R. S. Mamoori, "Induction Time of Reaction Crystallization of Silver Nanoparticles," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 30, pp. 1129-1133, 2007.
- [10] H.-W. Lin and C.-S. Tan, "Preparation of polyamic acid and polyimide nanoparticles by compressed fluid antisolvent and thermal imidization," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 99, pp. 103-111, 2015.
- [11] K. S. Prasad, P. Gandhi, and K. Selvaraj, "Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As(III) and As(V) from aqueous solution," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 1052-1059, 2014.
- [12] M. Mahajan, S. Rajpoot, and O. P. Pandey, "In-situ synthesis of chromium carbide (Cr_3C_2) nanopowders by chemical-reduction route," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 50, pp. 113-119, 2015.
- [13] L. Du, Q. Xu, M. Huang, L. Xian, and J.-X. Feng, "Synthesis of small silver nanoparticles under light radiation by fungus *Penicillium oxalicum* and its application for the catalytic reduction of methylene blue," *Materials Chemistry and Physics*, vol. xxx, pp. 1-8, 2015.
- [14] N. Yang, X.-F. Wei, and W.-H. Li, "Sunlight irradiation induced green synthesis of silver nanoparticles using peach gum polysaccharide and colorimetric sensing of H_2O_2 ," *Materials Letters*, vol. 154, pp. 21-24, 2015.
- [15] N. Hanžić, T. Jurkin, A. Maksimović, and M. Gotić, "The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 106, pp. 77-82, 2015.
- [16] M. Manteghian and A. Faravar, "Induction time of induced crystallization of potassium chloride nanoparticles," *Journal of Chemical Engineering Research Studies*, vol. 1, p. 3, 2014.
- [17] M. Manteghian and A. Faravar, "Induction time of induced crystallization of potassium chloride nanoparticles," *Journal of Chemical Engineering Research Studies* vol. 1, pp. 1-4, 2014.
- [18] P. Srimornsak and K. Burapapadh, "Characterization of recrystallized itraconazole prepared by cooling and anti-solvent crystallization," *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, pp. 1-9, 2015.
- [19] G. Davidov-Pardo, I. J. Joye, and D. J. McClements, "Encapsulation of resveratrol in biopolymer particles produced using liquid antisolvent precipitation. Part 1: Preparation and characterization," *Food Hydrocolloids*, vol. 45, pp. 309-316, 2015.